

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

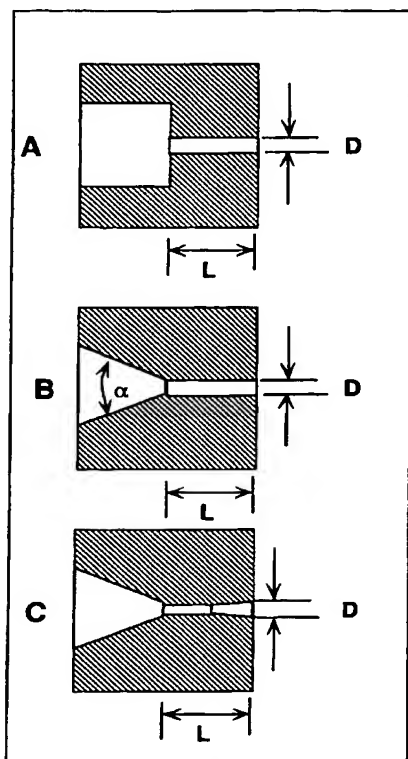
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/106544 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 9/00 (72) Erfinder; und
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05952 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIETZEN,
Franz-Josef [DE/DE]; Pommern Str. 5 a, 67454 Hassloch
(DE). EHRMANN, Gerd [DE/DE]; Im Linsenbusch
(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Juni 2003 (06.06.2003) 9, 67146 Deidesheim (DE). SCHMIED, Bernhard
[DE/DE]; Willichstr.3, 67227 Frankenthal (DE). LAUN,
Martin [DE/DE]; Robert-Blum-Str.40, 68199 Mannheim
(DE). HAHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, 67281 Kirch-
(25) Einreichungssprache: Deutsch heim (DE). RUCH, Joachim [DE/DE]; Glemsgaustrasse
97 B, 70499 Stuttgart (DE).
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität: 102 26 749 14. Juni 2002 (14.06.2002) DE (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
67056 Ludwigshafen (DE). CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING EXPANDABLE POLYSTYRENE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EXPANDIERBAREM POLYSTYROL



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing expandable polystyrene with a molecular weight M_w in excess of 170,000 g/mol. According to the invention, a styrene polymer melt containing an expanding agent and having a temperature of at least 120 °C is passed through a spinneret comprising bores, whose diameter at the spinneret exit measures a maximum 1.5 mm, and is then granulated. The invention also relates to expandable styrene polymers (EPS) with a molecular weight M_w of more than 170,000 g/mol and between 0.05 and 1.5 wt. % inherent moisture.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol, wobei man eine treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur von mindestens 120°C durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt, fördert und anschließend granuliert., sowie expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol mit 0,05 bis 1,5 Gew.-% Innenwasser.

BEST AVAILABLE COPY



GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung von expandierbarem Polystyrol

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol, wobei man eine treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur von mindestens 120°C durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt, fördert und anschließend granuliert, sowie expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol mit 0,05 bis 1,5 Gew.-% Innenwasser.

15

Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren, wie expandierbarem Polystyrol (EPS) durch Suspensionspolymerisation ist seit langem bekannt. Diese Verfahren haben den Nachteil, dass große Mengen Abwasser anfallen und entsorgt werden müssen. Die Polymerisate müssen getrocknet werden um Innenwasser zu entfernen. Außerdem führt die Suspensionspolymerisation in der Regel zu breiten Perlgrößenverteilungen, die aufwändig in verschiedene Perlfractionen gesiebt werden müssen.

Weiterhin können expandierte (z. B. US 3,817 669) und expandierbare Styrolpolymerisate durch Extrusionsverfahren (GB-A- 1 062 307) hergestellt werden und). Die EP-A 668 139 beschreibt ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von expandierbarem Polystyrolgranulat (EPS) wobei die treibmittelhaltige Schmelze mittels statischer Mischelemente in einer Dispergier-, Halte- und Abkühlstufe hergestellt und anschließend granuliert wird. Aufgrund der Abkühlung der Schmelze auf wenige Grad über der Erstarrungstemperatur ist die Abführung hoher Wärmemengen notwendig.

Die WO 98/51735 beschreibt Graphitpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymere mit verringerter Wärmeleitfähigkeit, die durch Suspensionspolymerisation oder durch Extrusion in einem Zweiseckentextruder erhältlich sind. Aufgrund der hohen Scherkräfte in einem Zweiseckentextruder beobachtet man in der Regel einen signifikanten Molekulargewichtsabbau des eingesetzten Polymeren und/oder teilweise Zersetzung von zugegebenen Additiven, wie Flammenschutzmittel.

Zur Erzielung optimaler Dämmeigenschaften und guter Oberflächen der Schaumstoffkörper ist die Zellzahl und Schaumstruktur, die sich beim Verschäumen der expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) einstellt, von entscheidender Bedeutung. Die durch Extrusion her-

gestellten EPS-Granulaten lassen sich häufig nicht zu Schaumstoffen mit optimaler Schaumstruktur verschäumen.

Aufgabe der vorliegende Erfindung war es, den vorgenannten Nachteilen abzuhelpfen und ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymergranulaten mit kleiner Granulatgröße und einheitlicher Granulatgrößenverteilung bereitzustellen, die sich insbesondere zu Schaumstoffen mit homogener Struktur und hoher Zellzahl verschäumen lassen.

10

Demgemäß wurde das eingangs beschriebene Verfahren gefunden sowie expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol, die 0,05 bis 1,5 Gew-% Innenwasser enthalten.

15

Es hat sich gezeigt, dass Styrolpolymere mit Molekulargewichten M_w von unter 170.000 bei der Granulierung zu Polymerabrieb führen. Bevorzugt weist das expandierbare Styrolpolymer ein Molekulargewicht im Bereich von 190.000 bis 400.000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 220.000 bis 300.000 g/mol auf. Aufgrund des Molekulargewichtsabbau durch Scherung und/oder Temperatureinwirkung liegt das Molekulargewicht des expandierbaren Polystyrols in der Regel etwa 10.000 g/mol unter dem Molekulargewicht des eingesetzten Polystyrols.

25

Um möglichst kleine Granulatpartikel zu erhalten, sollte die Strangaufweitung nach dem Düsenaustritt möglichst gering sein. Es hat sich gezeigt, dass die Strangaufweitung unter anderem durch die Molekulargewichtsverteilung des Styrolpolymeren beeinflusst werden kann. Das expandierbare Styrolpolymer sollte daher bevorzugt eine Molekulargewichtsverteilung mit einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von höchstens 3,5, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 2,8 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,8 bis 2,6 aufweisen.

35

Bevorzugt werden als Styrolpolymere glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), anionisch polymerisiertes Polystyrol oder Schlagzähpolystyrol (A-IPS), Styrol- α -Methstyrol-copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN) Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Methacrylat-Butadien-Styrol (MBS), Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol (MABS)-polymerisate oder Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE) eingesetzt.

45 Die genannten Styrolpolymeren können zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder der Temperaturbeständigkeit gegebenenfalls unter Verwendung von Verträglichkeitsvermittlern mit

thermoplastischen Polymeren, wie Polyamiden (PA), Polyolefinen, wie Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), Polyacrylaten, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polyestern, wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT),
5 Polyethersulfonen (PES), Polyetherketonen oder Polyethersulfiden (PES) oder Mischungen davon in der Regel in Anteilen von insgesamt bis maximal 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Polymerschmelze, abgemischt werden. Desweiteren sind Mischungen in den genannten Mengenbereichen auch
10 mit z. B. hydrophob modifizierten oder funktionalisierten Polymeren oder Oligomeren, Kautschuken, wie Polyacrylaten oder Polydienen, z. B. Styrol-Butadien-Blockcopolymeren oder biologisch abbaubaren aliphatischen oder aliphatisch/aromatischen Copolyestern möglich.

15

Der Styrolpolymerschmelze können auch Polymerrecyklate der genannten thermoplastischen Polymeren, insbesondere Styrolpolymere und expandierbare Styrolpolymerer (EPS) in Mengen zugemischt werden, die deren Eigenschaften nicht wesentlich verschlechtern, in
20 der Regel in Mengen von maximal 30 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%.

Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze enthält in der Regel eine oder mehrere Treibmittel in homogener Verteilung in einem
25 Anteil von insgesamt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die treibmittelhaltige Styrolpolymererschmelze. Als Treibmittel, eignen sich die üblicherweise in EPS eingesetzten physikalische Treibmittel, wie aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkohole, Ketone, Ether oder halogenierten Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt wird iso-Butan, n-Butan, iso-Pentan, n-Pentan eingesetzt.
30

Zur Verbesserung der Verschäumbarkeit können feinverteilte Innenwassertröpfchen in die Styrolpolymermatix eingebracht werden.
35 Die kann beispielsweise durch die Zugabe von Wasser in die aufgeschmolzene Styrolpolymermatix erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Zugabe vor der Treibmitteldosierung. Eine homogene Verteilung des Wassers kann mittels Knetelementen oder statischen Mischern erreicht werden.

40

Die zugesetzte Wassermenge wird so gewählt, dass die expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) ein Expansionsvermögen α , definiert als Schüttdichte vor dem Verschäumen/Schüttdichte nach dem Verschäumen höchstens 125 aufweisen. In der Regel sind 0,05 bis
45 1,5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Styrolpolymer, ausreichend.

Expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit mindestens 90% des Innenwassers in Form von Innenwassertröpfchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15 μm bilden beim Verschäumen Schaumstoffe mit ausreichender Zellzahl und homogener Schaumstruktur.

5

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymergranulate (EPS) weisen in der Regel eine Schüttdichte von höchstens 700 g/l auf.

Des weiteren können der Styrolpolymerschmelze Additive, Keimbildner, Weichmacher, Flammschutzmittel, lösliche und unlösliche anorganische und/oder organische Farbstoffe und Pigmente, z.B. IR-Absorber, wie Ruß, Graphit oder Aluminiumpulver gemeinsam oder räumlich getrennt zugegeben werden. In der Regel werden die Farbstoffe und Pigmente in Mengen im Bereich von 0,01 bis 30, bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 Gew.-% zugesetzt. Zur homogenen und mikrodispersen Verteilung der Pigmente in dem Styrolpolymer kann es insbesondere bei polaren Pigmenten zweckmäßig sein ein Dispergierhilfsmittel, z.B. Oranosilane oder Maleinsäureanhydridgepfropfte Styrolpolymere, einzusetzen und bei niedrigen Scherraten, z. B. kleiner 30/sec über einen Seitenextruder oder über einen statischen Mischer einzumischen. Bevorzugte Weichmacher sind Mineralöle, oligomere Styrolpolymere, Phtalate in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat eingesetzt werden.

25

Die höhermolekularen Styrolpolymerisate erlauben dass die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 160 bis 240°C durch die Düsenplatte gefördert werden kann. Eine Abkühlung bis in den Bereich der Glasübergangstemperatur ist nicht notwendig.

Die Düsenplatte wird mindestens auf die Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze beheizt. Bevorzugt liegt die Temperatur der Düsenplatte im Bereich von 20 bis 100°C über der Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze. Dadurch werden Polymerablagerungen in den Düsen verhindert und eine störungsfreie Granulierung gewährleistet.

Um marktfähige Granulatgrößen zu erhalten sollte der Durchmesser (D) der Düsenbohrungen am Düsenaustritt im Bereich von 0,2 bis 1,5 mm, bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 1,2 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 0,8 mm liegen. Damit lassen sich auch nach Strangaufweitung Granulatgrößen unter 2 mm, insbesondere im Bereich 0,4 bis 0,9 mm gezielt einstellen.

45

Neben der Molekulargewichtsverteilung kann die Strangaufweitung durch die Düsengeometrie beeinflusst werden. Beispiele für geeignete Düsengeometrien sind in Figur 1 gezeigt. Die Länge (L) bezeichnet den Düsenbereich, dessen Durchmesser höchstens dem Durchmesser (D) am Düsenaustritt entspricht. Die Düsenplatte weist bevorzugt Bohrungen mit einem Verhältnis L/D von mindestens 2 auf. Bevorzugt liegt das Verhältnis L/D im Bereich von 3 - 10.

Im allgemeinen sollte der Durchmesser (E) der Bohrungen am Düsenaustritt der Düsenplatte mindestens doppelt so groß wie der Durchmesser (D) am Düsenaustritt sein.

Eine Ausführungsform der Düsenplatte weist Bohrungen mit konischem Einlauf und einem Einlaufwinkel α kleiner 180° , bevorzugt im Bereich von 30 bis 120° auf. In einer weiteren Ausführungsform besitzt die Düsenplatte Bohrungen mit konischem Auslauf und einen Auslaufwinkel β kleiner 90° , bevorzugt im Bereich von 15 bis 45° . Um gezielte Granulatgrößenverteilungen der Styrolpolymeren zu erzeugen kann die Düsenplatte mit Bohrungen unterschiedlicher Austrittsdurchmesser (D) ausgerüstet werden. Die verschiedenen Ausführungsformen der Düsengeometrie können auch miteinander kombiniert werden.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol, umfasst die Schritte

- a) Polymerisation von Styrolmonomer und gegebenenfalls copolymerisierbaren Monomeren,
- b) Entgasung des erhaltenen Styrolpolymerschmelze,
- c) Einmischen des Treibmittels und gegebenenfalls Additiven, in die Styrolpolymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C ,
- d) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur von mindestens 120°C ,
- e) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens $1,5$ mm beträgt und
- f) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze.

In Schritt f) kann die Granulierung direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 10 bar erfolgen.

- 5 Aufgrund der Polymerisation in Stufe a) und Entgasung in Stufe b) steht für die Treibmittelimpägnierung in Stufe c) direkt eine Polymerschmelze zur Verfügung und ein Aufschmelzen von Styrolpolymeren ist nicht notwendig. Dies ist nicht nur wirtschaftlicher, sondern führt auch zu expandierbaren Styrolpolymeren (EPS)
- 10 mit niedrigen Styrolmonomergehalten, da die mechanischen Scherwirkung im Aufschmelzbereich eines Extruders, die in der Regel zu einer Rückspaltung von Monomeren führt, vermieden wird. Um den Styrolmonomergehalt niedrig zu halten, insbesondere unter 500 ppm mit Styrolmonomergehalten, ist es ferner zweckmäßig, den
- 15 mechanischen und thermischen Energieeintrag in allen folgenden Verfahrensstufen so gering wie möglich zu halten. Besonders bevorzugt werden daher Scherraten unter 30/sec, und Temperaturen unter 260°C sowie kurze Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 5 Minuten in den Stufen c) bis e) eingehalten.
- 20 Besonders bevorzugt werden ausschließlich statische Mischer im gesamten Verfahren eingesetzt. Die Polymerschmelze kann durch Druckpumpen, z. B. Zahnradpumpen gefördert und ausgetragen werden.
- 25 Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Styrolmonomergehaltes und/oder Restlösungsmittel wie Ethylbenzol besteht darin, in Stufe b) eine Hochentgasung mittels Schleppmitteln, beispielsweise Wasser, Stickstoff oder Kohlendioxid, vorzusehen oder die Polymerisationsstufe a) anionisch durchzuführen. Die anionische
- 30 Polymerisation von Styrol führt nicht nur zu Styrolpolymeren mit niedrigem Styrolmonomeranteil, sondern gleichzeitig zur geringen Styrololigomerenanteilen.

Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit können die fertigen

- 35 expandierbaren Styrolpolymergranulate durch Glycerinester, Antistatika oder Antiverklebungsmittel beschichten werden.

Beispiele:

- 40 Für die Beispiele wurde eine treibmittelhaltige Polystyrolschmelze aus PS 158 K der BASF Aktiengesellschaft mit einer Viskositätszahl VZ von 98 ml/g ($M_w = 280.000$ g/mol, Uneinheitlichkeit $M_w/M_n = 3.0$) und 6 Gew.-% n-Pentan eingesetzt, sofern in den Beispielen keine andere Angaben gemacht werden.

Beispiel 1:

Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) gefördert. Die Schmelzetemperatur betrug 160°C. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmesser von 1,0 mm. Der Styrolmonomergehalt wurde zu 400 ppm bestimmt.

10

Durch Erhöhung der Schmelzetemperatur verringerte sich der Granulatdurchmesser.

15

Schmelzetemperatur (°C)	Granulatdurchmesser (mm)
160	1,0
180	0,8
200	0,65

20 Beispiel 2:

Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) gefördert. Die Temperatur der Schmelze und der Düsenplatte betrug jeweils 200°C. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmesser von 0,65 mm.

30

Schmelze- temperatur (°C)	Düsenplattentem- peratur (°C)	Granulatdurchmesser (mm)
200	180	0,80
200	200	0,65
200	220	0,60
200	240	0,55

35

40 Beispiel 3:

Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, mit konischem Einlaufwinkel entsprechend Form B in Fig. 1) gefördert. Die Schmelzetemperatur betrug 180°C.

45

	Einlaufwinkel (α)	Granulatdurchmesser (mm)
	180°	0,8
	90°	0,7
5	45°	0,65
	30°	0,60

Beispiel 4:

- 10 Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 150 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,6 mm) gefördert. Die Schmelzetemperatur betrug 180°C.

15	Düsenform nach Fig. 1	Granulatdurchmesser (mm)
	B	1,1
20	C	0,72

Beispiel 5:

- 25 Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 150 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,6 mm, entsprechend Form A) gefördert. Die Schmelzetemperatur betrug 180°C.

30	Zusatz	Granulatdurchmesser (mm)
	ohne	1,1
35	3 Gew.-% Mineralöl	0,8
	5 Gew.-% Butylbenzylphthalat	0,8
	5 Gew.-% niedermolekulares GPPS ($M_w = 5000$)	0,75

- 40 Beispiel 6:

Es wurden Polysytyrole mit den Eigenschaften aus Beispiel 1 aber unterschiedlichen Uneinheitlichkeiten M_w/M_n eingesetzt. Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde
45 mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen

(Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) gefördert. Die Schmelzetemperatur betrug 180°C.

5	Mw/Mn	Granulatdurchmesser
		(mm)
10	3	0,8
	2	0,6
	1,5	0,5

Beispiel 7:

- 15 Zu einer Polystyrolschmelze (PS 158 K) wurden 0,1 Gew.-% Wasser und 6 Gew.-% n-Pentan zugegeben und mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) gefördert. Die Schmelzetemperatur betrug 160°C. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmesser von 1,0 mm. Die erhaltenen Granulate wurden mit strömendem Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit feinzelliger Schaumstruktur expandiert, die unter einem Mikroskop ausgewertet wurde. Die Zellzahl betrug ca 4 bis 4,5 Zellen/mm. Über 90% der Innenwassertropfchen wies einen Durchmesser von 1,5 µm auf.

Beispiel 8:

- Beispiel 7 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass der Polymerschmelze 0,6 Gew.% Wasser zugesetzt wurden. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmesser von 1,0 mm. Die erhaltenen Granulate wurden mit strömendem Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit feinzelliger Schaumstruktur expandiert, die unter einem Mikroskop ausgewertet wurde. Die Zellzahl betrug ca. 8 bis 8,5 Zellen/mm. Über 90% der Innenwassertropfchen wies einen Durchmesser von 10,5 µm auf.

Beispiel 9:

- 40 Zu einer Polystyrolschmelze (PS 158 K) wurden 6 Gew.-% n-Pentan, 0,3 Ge.-% eines Polysytrol/Maleinsäureanhydrid-Pfropfcopolymer als Dispergierhilfsmittel und 0,8 Gew.-% Silbermetallpigment, jeweils bezogen auf die Polymerschmelze, zugegeben und mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) gefördert. Die Schmelzetemperatur betrug 160°C. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen

Granulatdurchmesser von 1,0 mm und wurden mit strömendem Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit homogener Schaumstruktur expandiert.

Beispiel 10:

5

Beispiel 9 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 0,8 Gew.-% eines goldmetalligen Farbpigmentes und 0,3 Gew.-% Organosilan als Dispergierhilfsmittel zugesetzt wurden. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulat-

10 durchmesser von 1,0 mm und wurden mit strömendem Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit homogener Schaumstruktur expandiert.

Beispiel 11:

15 Eine treibmittelhaltige Polymerschmelze (Polystyrol mit einer Viskositätszahl VZ von 74 ml/g, mittlerem Molekulargewicht M_w von 190.000 g/mol und einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 3,0 und 6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit einem Durchsatz von 300 kg/h über ein Anfahrventil mit ölbeheizter, einstellbarer Drosselvorrichtung

20 (Anfahrsmelzedruck ca. 180 bar) durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen mit 0,6 mm Durchmesser am Düsenaustritt gefördert. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate zeigten eine enge Partikelgrößenverteilung, wobei 80% der Partikel einen Durchmesser im Bereich von 0,62 bis 0,8 mm aufwiesen. Der Restmonomeren-

25 gehalt wurde zu 325 ppm bestimmt.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren
5 mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol, dadurch gekennzeichnet, dass man eine treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur von mindestens 120°C durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am
10 Düsenaustritt höchstens 1,5 mm betragen, fördert und anschließend granuliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das expandierbare Styrolpolymer ein Molekulargewicht im Bereich von 190.000 bis 400.000 g/mol aufweist.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das expandierbare Styrolpolymer eine Molekulargewichtsverteilung mit einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von höchstens 3.5 aufweist.
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Styrolpolymer glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN) oder
25 Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE) einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze in homogener Verteilung 2 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer
30 Treibmittel, ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkoholen, Ketone, Ether oder halogenierten Kohlenwasserstoffe, enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze Weichmacher, wie Mineralöle, oligomere Styrolpolymere, Phthalate in Anteilen im Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat enthalten.
35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300°C durch die Düsenplatte fördert.
40

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Düsenplatte mindestens auf die Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze beheizt.
- 5
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser (D) der Düsenbohrungen am Düsenaustritt im Bereich von 0,2 bis 1,2 mm liegt.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit einem Verhältnis L/D (Länge (L) des Düsenbereichs, dessen Durchmesser höchstens dem Durchmesser am Düsenaustritt entspricht, zum Durchmesser (D) am Düsenaustritt) von mindestens 2 aufweist.
- 15
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser (E) der Bohrungen am Düsen Eintritt der Düsenplatte mindestens doppelt so groß wie der Durchmesser (D) am Düsenaustritt ist.
- 20
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit konischem Einlauf mit einem Einlaufwinkel α kleiner 180° aufweist.
- 25 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit konischem Auslauf mit einem Auslaufwinkel β kleiner 90° aufweist.
- 30 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit unterschiedlichen Austrittsdurchmessern (D) aufweist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze
- 35 0,05 bis 1,5 Gew-% Wasser, bezogen auf das Styrolpolymere, enthält.
16. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol, umfassend die Schritte
- 40
- a) Polymerisation von Styrolmonomer und gegebenenfalls copolymerisierbaren Monomeren,
- 45 b) Entgasung des erhaltenen Styrolpolymerschmelze,

- 5 c) Einmischen des Treibmittels und gegebenenfalls Additiven, in die Styrolpolymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C,
- d) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur von mindestens 120°C
- 10 e) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt und
- f) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze.
17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt f) direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 10 bar erfolgt.
18. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie 20 höchstens 500 ppm an Styrolmonomeren enthalten.
19. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,05 bis 1,5 Gew-% Innenwasser enthalten.
- 25 20. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 90% des Innenwassers in Form von Innenwassertröpfchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15 μm vorliegen.
- 30 21. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Expansionsvermögen α höchstens 125 beträgt.
- 35 22. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form von Granulaten mit einem Durchmesser von 0,4 bis 1,8 mm vorliegen.
- 40 23. Expandierbare Styrolpolymergranulate (EPS) nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schüttdichte von höchstens 700 g/l aufweisen.
- 45 24. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,01 bis 30 Gew.-% Pigmente enthalten.

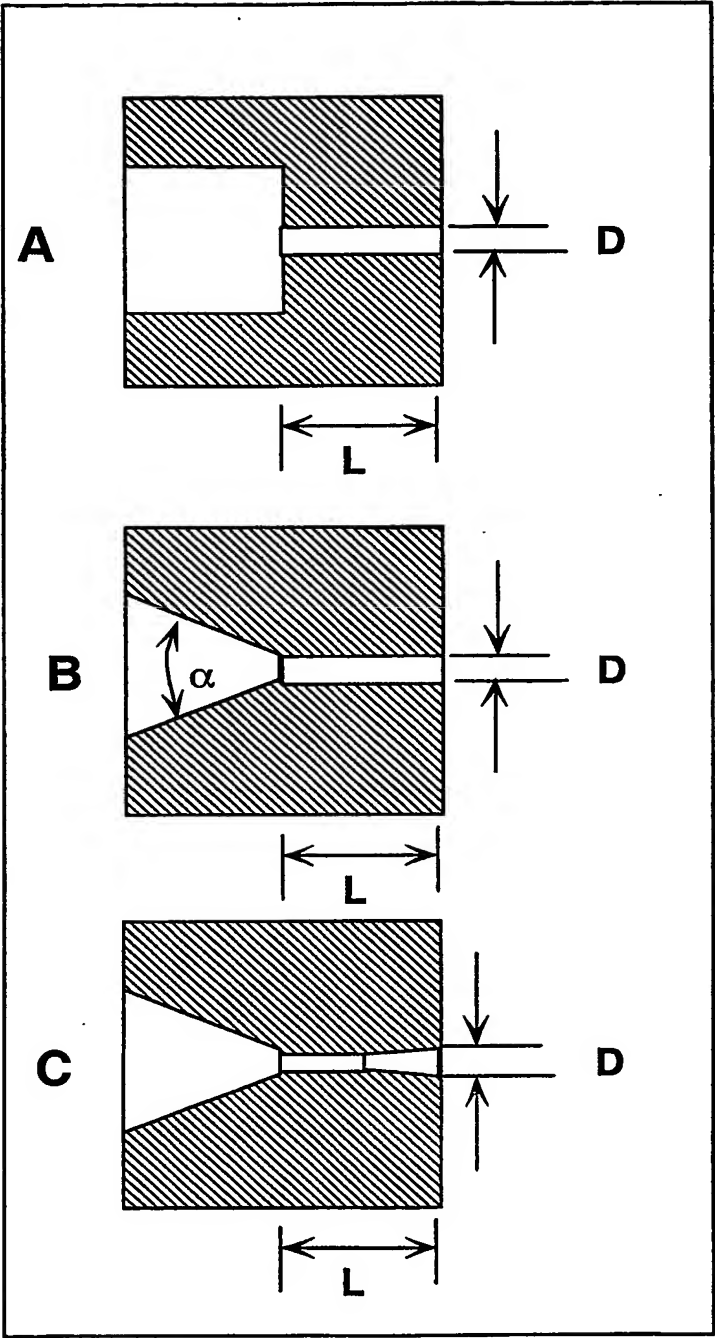


Fig. 1

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

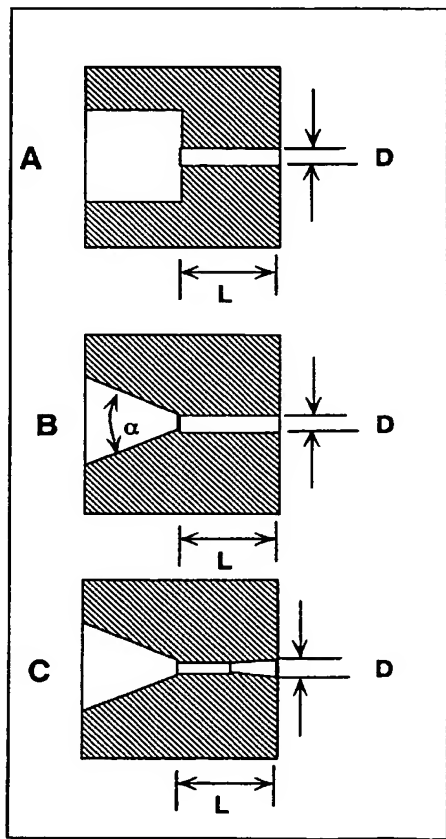
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2003/106544 A3

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation⁷:
B29C 44/34</p> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/005952</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2003 (06.06.2003)</p> <p>(25) Einreichungssprache: Deutsch</p> <p>(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch</p> <p>(30) Angaben zur Priorität:
102 26 749 14. Juni 2002 (14.06.2002) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).</p> | <p>(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIETZEN, Franz-Josef [DE/DE]; Pommern Str. 5 a, 67454 Hassloch (DE). EHRMANN, Gerd [DE/DE]; Im Linsenbusch 9, 67146 Deidesheim (DE). SCHMIED, Bernhard [DE/DE]; Willichstr.3, 67227 Frankenthal (DE). LAUN, Martin [DE/DE]; Robert-Blum-Str.40, 68199 Mannheim (DE). HAHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, 67281 Kirchheim (DE). RUCH, Joachim [DE/DE]; Glemsgastrasse 97 B, 70499 Stuttgart (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,</p> |
|--|--|

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING EXPANDABLE POLYSTYRENE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EXPANDIERBAREM POLYSTYROL



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing expandable polystyrene with a molecular weight M_w in excess of 170,000 g/mol. According to the invention, a styrene polymer melt containing an expanding agent and having a temperature of at least 120 °C is passed through a spinneret comprising bores, whose diameter at the spinneret exit measures a maximum 1.5 mm, and is then granulated. The invention also relates to expandable styrene polymers (EPS) with a molecular weight M_w of more than 170,000 g/mol and between 0.05 and 1.5 wt. % inherent moisture.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol, wobei man eine treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur von mindestens 120°C durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt, fördert und anschliessend granuliert., sowie expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol mit 0,05 bis 1,5 Gew.-% Innenwasser.



GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts:

1. April 2004

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No

PCT/EP 03/05952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J9/16 B29C44/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/43442 A (EBERSTALLER ROMAN ; SUNPOR KUNSTSTOFF GES MBH (AT); ARDUINI SCHUSTER M) 27 July 2000 (2000-07-27) example 1 page 4, lines 1-3 claims	1,2,4-6, 9
A	US 4 644 013 A (YAMAGISHI TSUKASA ET AL) 17 February 1987 (1987-02-17) example 2 claims	1,2
A	US 4 606 873 A (BIGLIONE GIANFRANCO ET AL) 19 August 1986 (1986-08-19) example 1 claims	1,4,5, 7-9,17, 22,23
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 December 2003

Date of mailing of the international search report

02/01/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/05952

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 271 886 A (FULLER DENNIS ET AL) 21 December 1993 (1993-12-21) example 1 claims	1,2,4
A	US 6 340 713 B1 (BRAUN FRANK ET AL) 22 January 2002 (2002-01-22) examples 12,15 claims	1,2,4,7, 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 03/05952

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0043442	A	27-07-2000	AT 406477 B	25-05-2000
			AT 9999 A	15-10-1999
			WO 0043442 A1	27-07-2000
			AT 248884 T	15-09-2003
			AU 3026100 A	07-08-2000
			CA 2360527 A1	27-07-2000
			CZ 20012607 A3	13-03-2002
			DE 20080008 U1	15-11-2001
			DE 50003533 D1	09-10-2003
			DK 1159338 T3	08-12-2003
			EP 1159338 A1	05-12-2001
			HR 20010555 A1	31-08-2002
			HU 0105395 A2	29-05-2002
			NO 20013630 A	24-07-2001
			PL 349880 A1	23-09-2002
			SI 20583 A	31-12-2001
			SK 9902001 A3	03-12-2001
			US 6465533 B1	15-10-2002
US 4644013	A	17-02-1987	JP 1696651 C	28-09-1992
			JP 3067106 B	21-10-1991
			JP 59187035 A	24-10-1984
			JP 1729351 C	29-01-1993
			JP 4016332 B	23-03-1992
			JP 59188413 A	25-10-1984
			JP 60020943 A	02-02-1985
			CA 1225200 A1	04-08-1987
			DE 3413083 A1	11-10-1984
			FR 2543964 A1	12-10-1984
			GB 2140422 A , B	28-11-1984
			KR 8601742 B1	20-10-1986
US 4606873	A	19-08-1986	IT 1163386 B	08-04-1987
			DE 3479412 D1	21-09-1989
			EP 0126459 A2	28-11-1984
			JP 1957955 C	10-08-1995
			JP 5059138 B	30-08-1993
			JP 59221340 A	12-12-1984
US 5271886	A	21-12-1993	NONE	
US 6340713	B1	22-01-2002	WO 9851735 A1	19-11-1998
			AT 196158 T	15-09-2000
			AU 2897997 A	08-12-1998
			DE 59702327 D1	12-10-2000
			EP 0981574 A1	01-03-2000
			JP 2001525001 T	04-12-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05952

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J9/16 B29C44/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/43442 A (EBERSTALLER ROMAN ; SUNPOR KUNSTSTOFF GES MBH (AT); ARDUINI SCHUSTER M) 27. Juli 2000 (2000-07-27) Beispiel 1 Seite 4, Zeilen 1-3 Ansprüche	1, 2, 4-6, 9
A	US 4 644 013 A (YAMAGISHI TSUKASA ET AL) 17. Februar 1987 (1987-02-17) Beispiel 2 Ansprüche	1, 2
A	US 4 606 873 A (BIGLIONE GIANFRANCO ET AL) 19. August 1986 (1986-08-19) Beispiel 1 Ansprüche	1, 4, 5, 7-9, 17, 22, 23

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Oudot, R

INTERNATIONALER FORSCHENBERICHT

Internationales Patenzzeichen

PCT/EP 03/05952

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 271 886 A (FULLER DENNIS ET AL) 21. Dezember 1993 (1993-12-21) Beispiel 1 Ansprüche	1,2,4
A	US 6 340 713 B1 (BRAUN FRANK ET AL) 22. Januar 2002 (2002-01-22) Beispiele 12,15 Ansprüche	1,2,4,7, 9

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Patentsymbol

PCT/EP 03/05952

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0043442 A	27-07-2000	AT 406477 B	25-05-2000
		AT 9999 A	15-10-1999
		WO 0043442 A1	27-07-2000
		AT 248884 T	15-09-2003
		AU 3026100 A	07-08-2000
		CA 2360527 A1	27-07-2000
		CZ 20012607 A3	13-03-2002
		DE 20080008 U1	15-11-2001
		DE 50003533 D1	09-10-2003
		DK 1159338 T3	08-12-2003
		EP 1159338 A1	05-12-2001
		HR 20010555 A1	31-08-2002
		HU 0105395 A2	29-05-2002
		NO 20013630 A	24-07-2001
		PL 349880 A1	23-09-2002
		SI 20583 A	31-12-2001
		SK 9902001 A3	03-12-2001
		US 6465533 B1	15-10-2002
US 4644013 A	17-02-1987	JP 1696651 C	28-09-1992
		JP 3067106 B	21-10-1991
		JP 59187035 A	24-10-1984
		JP 1729351 C	29-01-1993
		JP 4016332 B	23-03-1992
		JP 59188413 A	25-10-1984
		JP 60020943 A	02-02-1985
		CA 1225200 A1	04-08-1987
		DE 3413083 A1	11-10-1984
		FR 2543964 A1	12-10-1984
		GB 2140422 A ,B	28-11-1984
		KR 8601742 B1	20-10-1986
US 4606873 A	19-08-1986	IT 1163386 B	08-04-1987
		DE 3479412 D1	21-09-1989
		EP 0126459 A2	28-11-1984
		JP 1957955 C	10-08-1995
		JP 5059138 B	30-08-1993
		JP 59221340 A	12-12-1984
US 5271886 A	21-12-1993	KEINE	
US 6340713 B1	22-01-2002	WO 9851735 A1	19-11-1998
		AT 196158 T	15-09-2000
		AU 2897997 A	08-12-1998
		DE 59702327 D1	12-10-2000
		EP 0981574 A1	01-03-2000
		JP 2001525001 T	04-12-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.